

Process for the preparation of copolycarbonate resins

③ 25p.

Publication number: DE3523977 (A1)

Also published as:

Publication date: 1986-01-16

JP61016923 (A)

Inventor(s): MASUMOTO MITSUHIKO [JP];
YANADA SHIGEO [JP]

Applicant(s): MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO
[JP]

Classification:

- International: C08G63/00; C08G63/64;
C08G63/68; C08G64/00;
C08G64/06; C08G64/10;
C08G64/22; C08G64/24;
C08G63/00; C08G64/00; (IPC1-
7): C08G63/62; C08G63/60;
C08G63/64; C08L67/04;
C08L69/00

- European: C08G63/64; C08G64/24

Application number: DE19853523977 19850704

Priority number(s): JP19840138388 19840704

Abstract of DE 3523977 (A1)

The invention relates to an improved process for the preparation of a polycarbonate by means of a solvent process in which the divalent phenol compound used is a bisphenol and a hydroxybenzenecarboxylic diester of a diol. The copolycarbonate resin formed has improved flow properties and solvent resistance.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

⑪ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3523977 A1**

⑥ Int. Cl. 4:
C08 G 63/62

C 08 G 63/60
C 08 G 63/64
C 08 L 68/00
C 08 L 67/04

② Aktenzeichen: P 35 23 977.8
② Anmeldetag: 4. 7. 85
④ Offenlegungstag: 16. 1. 86

Behördeneigentum

DE 3523977 A1

③ Unionspriorität: ② ③ ③
04.07.84 JP 138388/84

⑦ Anmelder:
Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc., Tokio/Tokyo, JP

⑦ Vertreter:
Eitle, W., Dipl.-Ing.; Hoffmann, K., Dipl.-Ing.
Dr.rer.nat.; Lehn, W., Dipl.-Ing.; Fuchsle, K.,
Dipl.-Ing.; Hansen, B., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Brauns, H., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Görg, K.,
Dipl.-Ing.; Kohlmann, K., Dipl.-Ing.; Kolb, H.,
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Ritter und Edler von
Fischern, B., Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Nette, A.,
Rechtsanw., 8000 München

⑦ Erfinder:
Masumoto, Mitsuhiko; Yanada, Shigeo, Toyonaka,
Osaka, JP

⑤ Verfahren zur Herstellung von Copolycarbonatharzen

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonats mittels eines Lösungsmittelverfahrens, bei dem man als zweiwertige Phenolverbindung ein Bisphenol und einen Hydroxybenzocarbonsäurediester eines Diols verwendet. Das gebildete Copolycarbonatharz hat eine verbesserte Fließfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit.

DE 3523977 A1

HOFFMANN · EITLE & PARTNER

PATENT- UND RECHTSANWÄLTE

PATENTANWÄLTE DIPL.-ING. W. EITLE · DR. RECH. NAT. K. HOFFMANN · DIPL.-ING. W. LEHN
 DIPL.-ING. K. FUCHSLE · DR. RECH. NAT. B. HANSEN · DR. RECH. NAT. H.-A. BRAUNS · DIPL.-ING. K. GORG
 DIPL.-ING. K. KOHLMANN · RECHTSANWALT A. NETTE

42 232 o/wa

3523977

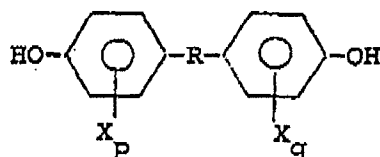
MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., TOKYO/JAPAN

Verfahren zur Herstellung von Copolycarbonatharzen

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung von Polycarbonaten durch ein Lösungsverfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man als zweibasische Phenolverbindungen ein Bisphenol der allgemeinen Formel (I)

5



(I)

10

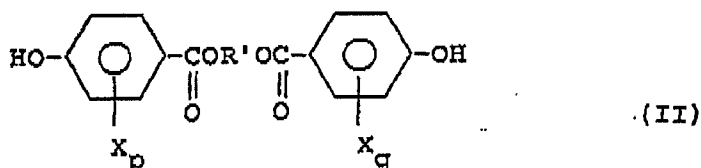
verwendet, worin R eine aliphatische oder alicyclische zweiwertige Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine phenylsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, -O-, -S-, -SO-, -SO₂-

3523977

- 2 -

oder -CO-; X eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe
oder ein Halogenatom und p und q jeweils 0, 1 oder
2 bedeuten, und einen Hydroxybenzolcarboxylsäure-
diester eines Diols der allgemeinen Formel (II)

5



10

verwendet, worin R' eine aliphatische oder ali-
cyclische zweiwertige Gruppe mit 2 bis 30 Kohlen-
stoffatomen oder eine aliphatische Estergruppe mit
2 bis 30 Kohlenstoffatomen; X eine Alkylgruppe,
eine Arylgruppe oder ein Halogenatom; und p und
q jeweils 0, 1 oder 2 bedeuten.

15

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass R' in Formel (II) 2 bis 10
Kohlenstoffatome enthält.

20

3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Hydroxybenzolcarboxyl-
säurediester eines Diols der allgemeinen Formel (II)
in einer Menge von 1 bis 95 Mol.%, bezogen auf
die Gesamtmenge der zweiwertigen Phenolverbindun-
gen, verwendet wird.

25

4. Verfahren gemäss Anspruch 2, dadurch g e k e n n -
z e i c h n e t , dass der Hydroxybenzolcarboxyl-
säurediester eines Diols der allgemeinen Formel (II)

30

- 3 -

3523977

in einer Menge von 5 bis 50 Mol.%, bezogen auf
die Gesamtmenge der zweiwertigen Phenolverbindun-
gen, verwendet wird.

5

10

15

20

25

30

- 4 -

3523977

MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC., TOKYO/JAPAN

Verfahren zur Herstellung von Copolycarbonatharzen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Copolycarbonatharzes mit ausgezeichneter Fließfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit, welches für zahlreiche Anwendungen geeignet ist, z.B. für die Verarbeitung von Präzisionsformkörpern, Formkörpern, Folien, Blattmaterialien und dergleichen.

Polycarbonatharze haben bekanntlich ausgezeichnete Eigenschaften hinsichtlich ihrer Wärmebeständigkeit, Transparenz, mechanischen Festigkeit, elektrischen Eigenschaften und Ungiftigkeit, aber sie haben auch den Nachteil, dass sie keine ausreichende Fließfähigkeit oder Lösungsmittelbeständigkeit aufweisen.

- 5 -

3523977

Es sind bereits Verfahren bekannt, mittels denen man die Fließfähigkeit verbessern kann, z.B. ein Verfahren, bei dem man zu dem Polycarbonatharz einen Weichmacher zugibt, gemäss beispielsweise den japanischen Patentveröffentlichungen 39941/70 und 4100/73, oder ein Verfahren unter Verwendung von Fettsäuren mit einer aliphatischen langkettigen Alkylgruppe oder deren Chlorid oder einem langkettigen Alkylphenol, welches eine weichmachende Wirkung als molekulargewichtskontrollierendes Mittel oder als endgruppenausbildendes Mittel bewirkt, gemäss japanischer Patentveröffentlichung 50078/77.

Das Verfahren, bei dem man einen Weichmacher verwendet, verbessert die Fließfähigkeit eines Polycarbonatharzes, bedingt aber auch, dass der Weichmacher während der Formgebung verdampft und einen speziellen Geruch entwickelt. Die Dämpfe des Weichmachers schlagen sich beim Kondensieren auf der Form nieder und werden auf die Formkörper übertragen und dadurch ergibt sich ein schlechtes Aussehen der Formkörper und aufgrund des Geruches und anderer Probleme findet eine Verschlechterung der Verarbeitungsumgebung statt. Das Verfahren, bei dem man langkettige Alkylgruppen als Endgruppen in das Molekül einführt, hat zwar nicht den Nachteil einer Geruchsbildung, wie bei der Verwendung eines Weichmachers, und verleiht den Polycarbonatharzen eine recht gute verbesserte Fließfähigkeit. Da jedoch die Menge an langkettigen Alkylgruppen, die man als Endgruppen einführen kann, begrenzt ist, kann man keine ausreichend verbesserte Fließfähigkeit erwarten

- 6 -

3523977

und auch die Lösungsmittelbeständigkeit wird nur in unbefriedigender Weise verbessert.

Bei anderen Verfahren, bei denen man die Lösungsmittel-
beständigkeit verbessert hat, hat man schon sogenann-
te Polyestercarbonate hergestellt, bei denen man eine
aromatische Carboxylsäure, z.B. Terephthalsäure, Iso-
phthalsäure etc., oder ein Säurechlorid während der
Herstellung des Polycarbonatharzes verwendete, gemäss
den JP-OSen 25427/80, 38824/80 und 44092/81. Durch die-
se Verfahren wird zwar die Lösungsmittelbeständigkeit
verbessert aber durch die Einführung der aromatischen
Carboxylsäureester wird die Fließfähigkeit erheblich
vermindert.

Um die vorerwähnten Nachteile zu vermeiden, sind zahl-
reiche Untersuchungen durchgeführt worden und haben
zu dem Ergebnis geführt, dass man sowohl die Fließ-
fähigkeit als auch die Lösungsmittelbeständigkeit
gleichzeitig verbessern kann, wenn man einen Hydroxy-
benzolcarboxylsäurediester eines Diols als einen Teil
der zweiwertigen Phenolverbindungen verwendet. Aufbauend
auf dieser neuen Erkenntnis wurde die vorliegende Er-
findung gemacht.

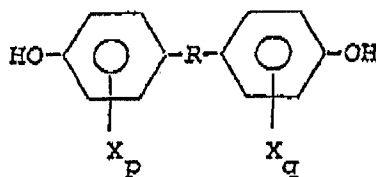
Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein verbesser-
tes Verfahren zur Herstellung eines Polycarbonatharzes
nach einem Lösungsmittelverfahren und ist dadurch ge-
kennzeichnet, dass man ein Bisphenol der allgemeinen For-
mel (I) und einen Hydroxybenzolcarboxylsäurediester

3523977

- 7 -

eines Diols der allgemeinen Formel (II) als zweiwertige Phenolverbindung verwendet:

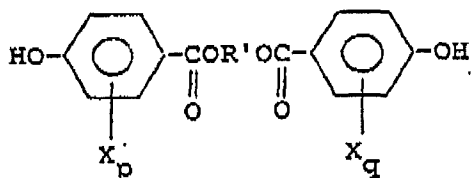
5



(I)

worin R eine aliphatische oder alicyclische zweiwertige Gruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, eine durch Phenyl substituierte Alkylgruppe mit 1 bis 15 Kohlenstoffatomen, -O-, -S-, -SO-, -SO₂- oder -CO- und X eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder ein Halogenatom bedeuten und p und q jeweils 0, 1 oder 2 sind und wobei in Formel (II)

15



(II)

20

R' eine aliphatische oder alicyclische zweiwertige Gruppe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen oder eine aliphatische zweiwertige Ethergruppe mit 2 bis 30 Kohlenstoffatomen, X eine Alkylgruppe, eine Arylgruppe oder ein Halogenatom und p und q jeweils 0, 1 oder 2 bedeuten.

25

Die zweiwertigen Phenolverbindungen des Bisphenols der Formel (I), die erfindungsgemäss verwendet werden können, umfassen vorzugsweise Bis(4-hydroxyphenyl)methan, Bis(4-hydroxyphenyl)ether, Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon,

30

- 8 -

3523977

Bis(4-hydroxyphenyl)sulfoxid, Bis(4-hydroxyphenyl)-
sulfid, Bis(4-hydroxyphenyl)keton, 1,1-Bis(4-hydroxy-
phenyl)ethan, 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan, 2,2-Bis-
(4-hydroxyphenyl)butan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclo-
5 hexan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dibromophenyl)propan,
2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dichlorophenyl)propan, 2,2-Bis-
(4-hydroxy-3-bromophenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-
3-chlorophenyl)propan, 2,2-Bis(4-hydroxy-3,5-dimethyl-
phenyl)propan, 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)-1-phenylethan
10 und Bis(4-hydroxyphenyl)diphenylmethan.

Die Hydroxybenzolcarboxylsäurediester des Diols der
allgemeinen Formel (II) erhält man im allgemeinen durch
Veresterungsreaktion zwischen einer Hydroxybenzolcarb-
15 oxylsäure mit einem Diol.

Spezielle Beispiele für ein Diol sind aliphatische
Diole, wie Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butan-
diol, Pentamethylenglykol, 1,5-Hexandiol, Hexamethylen-
20 glykol, 1,7-Heptandiol, 1,8-Octandiol, 1,9-Nonandiol,
1,10-Decandiol, 1,11-Undecandiol, 1,12-Dodecandiol,
1,13-Tridecandiol, 1,14-Tetradecandiol, 1,18-Octadecan-
diol etc.; Etherdiole, wie Diethylenglykol, Triethylen-
glykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripro-
25 pylenglykol, Dibutylenglykol etc; und aliphatische
Diole, wie 1,4-Dihydroxycyclohexan, 1,3-Dihydroxycyclo-
hexan etc..

Es reicht aus, dass diese Diole in der vorliegenden
30 Erfindung in einem Ester als Teilstruktur nach der Ver-
esterung vorliegen und sie können in Form von cyclischen

Ethern, z.B.Ethylenoxid und dergleichen, zur Beschleunigung der Veresterungsreaktion vorliegen.

Die Hydroxybenzolcarboxylsäure umfasst m- oder p-
5 Hydroxybenzoesäure und Derivate davon. Spezielle Beispiele hierfür sind Methyl-m- oder p-hydroxybenzoat, Ethyl-m- oder p-hydroxybenzoat, Propyl-m- oder p-hydroxybenzoat oder m- oder p-Hydroxybenzoesäuren, die im Kern mit einer Niedrigalkylgruppe, wie einem Halogenatom etc., substituiert sind.
10

Der Hydroxybenzolcarboxylsäurediester eines Diols der allgemeinen Formel (II) wird vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 95 Mol.% und insbesondere von 5 bis 50
15 Mol.%, bezogen auf die Gesamtmenge der zweiwertigen Phenolverbindungen, verwendet.

Die Herstellung eines Polycarbonatharzes gemäss der vorliegenden Erfindung kann mittels eines üblichen Lösungsverfahrens durchgeführt werden, z.B. durch Grenzflächenpolymerisation oder durch ein Pyridinverfahren, mit der Ausnahme, dass man als Teil einer zweiwertigen Phenolverbindung einen Hydroxybenzolcarboxylsäurediester eines Diols der Formel (II) verwendet. Die
20 Grenzflächenpolymerisation umfasst insbesondere die Umsetzung der zweiwertigen Phenolverbindungen der Formeln (I) und (II) mit einem molekulargewichtskontrollierenden Mittel, wie Phosgen, in einem inerten organischen Lösungsmittel in Gegenwart einer wässrigen alkalischen Lösung, wobei man nach Beendigung der Umsetzung
25 ein tertiäres Amin oder ein quaternäres Ammoniumsalz
30

- 10 -

3523977

als Polymerisationskatalysator zugibt um die Grenzflächenpolymerisation unter Erhalt eines Copolycarbonatharzes zu bewirken. Bei einem Pyridinverfahren löst man die zweiwertigen Phenolverbindungen der Formeln (I) und (II) und ein molekulargewichtskontrollierendes Mittel in Pyridin oder in einem Mischlösungsmittel aus Pyridin und einem inerten Lösungsmittel auf und bläst Phosgen in die Lösung ein, wobei man dann direkt ein Copolycarbonatharz gewinnt.

10 Beim vorerwähnten Lösungsverfahren kann die Löslichkeit der zweiwertigen Phenole der Formeln (I) und (II) in einem inerten Lösungsmittel, je nach der Art und dem Anteil, der verwendet wird, ungenügend sein. Ist dies der Fall, dann wird vorzugsweise das zweiwertige Phenol der Formel (I) und Phosgen als erstes umgesetzt und dann gibt man das zweiwertige Phenol der Formel (II) hinzu oder umgekehrt, d.h. dass man das zweiwertige Phenol der Formel (II) und Phosgen zuerst umsetzt und dann das zweiwertige Phenol der Formel (I) zugibt, oder man führt die Umsetzung in einem Verdünnungssystem durch. Beispielsweise ist es bei der Herstellung eines Copolymers, das 80 Mol.% oder weniger eines zweiwertigen Phenols der Formel (I) und 20 Mol.% oder mehr eines zweiwertigen Phenols der Formel (II) umfasst, wünschenswert, dass das zweiwertige Phenol, welches als Hauptanteil verwendet wird, mit einem Phosgen umgesetzt wird und dass man das zweiwertige Phenol, das in dem kleineren Anteil verwendet wird, zu dem Reaktionssystem zur Bewirkung der Polymerisation zugibt, anstatt dass man die zweiwertigen Phenolverbindungen der Formeln

- 11 -

3523977

(I) und (II) gleichzeitig zu dem System vor der Umsetzung zugibt.

Das inerte Lösungsmittel, das bei der Polymerisations-
reaktion verwendet werden kann, schliesst chlorierte
5 Kohlenwasserstoffe ein, z.B. Dichlormethan, 1,2-Dichlor-
ethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chloroform, 1,1,1-Tri-
chlorethan, Tetrachlorkohlenstoff, Monochlorbenzol,
Dichlorbenzol, etc.; aromatische Kohlenwasserstoffe,
10 wie Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, etc.; und Ether-
verbindungen, z.B. Diethylether. Diese organischen Lö-
sungsmittel können allein oder in einer Kombination aus
zwei oder mehreren verwendet werden. Gewünschtenfalls
15 kann man das vorher aufgezählte wasserunmischbare Lö-
sungsmittel in Mischung mit einem wassermischbaren
Lösungsmittel, wie einem Ether, der von den vorerwähn-
ten verschieden ist, Ketonen, Estern, Nitrilen und der-
gleichen, verwenden unter der Voraussetzung, dass das
Mischlösungsmittelsystem nicht vollständig mit Wasser
20 verträglich ist.

Das molekulargewichtskontrollierende Mittel, das gemäss
der Erfindung verwendet wird, ist eines der üblichen
einwertigen aromatischen Hydroxylverbindungen und
25 schliesst m- oder p-Methylphenol, m- oder p-Propylphe-
nol, p-Bromphenol, Tribromphenol, p-t-Butylphenol,
langkettige alkylsubstituierte Phenole, langkettige
Alkylsäurechloride, etc. ein.

30 Der Polymerisationskatalysator schliesst bekannte ter-
tiäre Amine und quaternäre Ammoniumsalze ein. Typische

- 12 -

3523977

Beispiele für tertiäre Amine sind Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Tripropylamin, Trihexylamin, Tridecylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Pyridin, Chinolin, Dimethylanilin, etc.; und typische Beispiele
5 für quaternäre Ammoniumsalze sind Trimethylbenzylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumchlorid, Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetramethylammoniumbromid, Tetraethylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Trioctylmethylammoniumchlorid, etc..
10

Erfindungsgemäss kann man eine trifunktionelle organische Verbindung mit einer phenolischen Hydroxylgruppe in Kombination mit den vorerwähnten zweiwertigen Phenolverbindungen zur Herstellung von verzweigten Polycarbonatharzen verwenden. Verwendbare trifunktionelle organische Verbindungen sind beispielsweise Polyhydroxylverbindungen, wie Phloroglucinol, 2,6-Dimethyl-2,4,6-tri(4-hydroxyphenyl)hepten-3, 4,6-Dimethyl-2,4,6-Tri(4-hydroxyphenyl)hepten-2,1,3, 5-Tri(2-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methylbenzyl)-4-methylphenol, $\alpha, \alpha', \alpha''$ -Tri(4-hydroxyphenyl)-1,3,5-triisopropylbenzol, etc.;
20 3,3-Bis(4-hydroxyaryl)oxyindol (z.B. Isatinbisphenol); 5-Chloroisatin; 5,7-Dichloroisatin; 5-Bromoisatin; etc.. Diese trifunktionellen organischen Verbindungen werden im allgemeinen in Mengen von 0,01 bis 3 Mol.% und vorzugsweise von 0,1 bis 1,0 Mol.%, bezogen auf die Gesamtmenge der zweiwertigen Phenolverbindungen der
30 Formeln (I) und (II), verwendet.

Die Fliessfähigkeit der nach dem erfindungsgemässen

3523977

- 13 -

Verfahren hergestellten Polycarbonatharze während der Formgebung sowie die Lösungsmittelbeständigkeit der erhaltenen Formkörper hängen hauptsächlich vom Molekulargewicht der erhaltenen Harze, von der Art der aliphatischen Kette in dem Diol ester der allgemeinen Formel (II) und von dem Anteil der zweiwertigen Phenole der Formeln (I) und (II) ab. Das heisst mit anderen Worten, dass man Harze mit der gewünschten Fließfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit dadurch erhält, dass man in geeigneter Weise die Menge des zuzugebenden, molekulargewichtskontrollierenden Mittels, die Anzahl der Kohlenstoffatome in der aliphatischen Kette des zweiwertigen Phenols (II) und die Menge des zuzugebenden zweiwertigen Phenols (II) auswählt und kombiniert.

Die aliphatische Kette des Hydroxybenzocarboxylsäurediesters eines Diols der Formel (II) enthält 2 bis 30 Kohlenstoffatome und vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome. Übersteigt die Anzahl der Kohlenstoffatome 30, dann wird es schwierig, eine Polymerisationsflüssigkeit mit Wasser während der Emulgierung des Systems zu waschen und es wird auch die Wärmebeständigkeit vermindert, je nach der Menge des verwendeten Dioldiesters (II). Die Menge des verwendeten Dioldiesters der Formel (II) liegt im allgemeinen bei 1 bis 95 Mol.%, bezogen auf die Gesamtmenge der zweiwertigen Phenolverbindungen. Mengen, die 95 Mol.% übersteigen, vermindern die Wärmebeständigkeit, wobei dies jedoch von der Länge der aliphatischen Kette abhängt. Die Menge des Dioldiesters (II) beträgt vorzugsweise 5 bis 50 Mol.%, bezogen

3523977

- 14 -

auf die Gesamtmenge an zweiwertigen Phenolverbindungen, hinsichtlich der Verbesserung der Lösungsmittelbeständigkeit und unter Beibehaltung der Wärmebeständigkeit des Polycarbonatharzes.

5

Unter Berücksichtigung der mechanischen Festigkeit und der Fliessfähigkeit des nach dem erfindungsgemässen Verfahren hergestellten Copolycarbonatharzes hat dieses vorzugsweise ein Molekulargewicht entsprechend einer
10 Intrinsikviskosität $[\eta]$ von 0,3 bis 2,0 und vorzugsweise 0,4 bis 1,0, in einem Mischlösungsmittel aus Phenol und Tetrachlorethan (1:1) bei 25°C.

Die Erfindung wird ausführlicher in den nachfolgenden
15 Beispielen und Vergleichsbeispielen beschrieben.

VERGLEICHBSBEISPIEL 1

20

In 42 l Wasser wurden 3,7 kg Natriumhydroxid gelöst und die Mischung wurde bei 20°C gehalten; dann wurden 7,3 kg 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (BPA) und 8 g Hydrosulfit darin gelöst.

25

Zu der erhaltenen Lösung wurden 28 l Methylenchlorid gegeben. Unter Rühren wurden 180 g p-t-Butylphenol (TBP) zugegeben und dann wurden während eines Zeitraums von 60 Minuten 3,5 kg Phosgen eingeblasen.

30

Nach Beendigung des Einblasens von Phosgen wurde das

- 15 -

3523977

Reaktionsgemisch durch kräftiges Rühren emulgiert. Nach dem Emulgieren wurden 8 g Triethylamin zugegeben. Das Rühren wurde unter Ausbildung der Polymerisation etwa 1 Stunde weitergeführt.

5

Die Polymerisationsmischung wurde in eine wässrige Phase und eine organische Phase getrennt. Die organische Phase wurde mit Phosphorsäure neutralisiert und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. 35 l Isopropanol wurden dann zum Ausfällen des Polymers zugegeben. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man ein weisses pulveriges Polycarbonatharz erhielt.

10

15 Das erhaltene Harz wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 40 mm und einer Entlüftung bei einer Temperatur von 240 bis 260°C unter Ausbildung eines Granulats extrudiert.

20 Das Granulat wurde auf Viskosität, Fließfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit untersucht, wobei man die in Tabelle 1 angegebenen Ergebnisse erhielt.

25

VERGLEICHBSBEISPIELE 2 UND 3

Das im Vergleichsbeispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch BPA ersetzt wurde durch

30 8,6 kg 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan (BPZ) (Vergleichsbeispiel 2) bzw. 8,0 kg Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon (BPS) (Vergleichsbeispiel 3). Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

- 16 -

3523977

BEISPIEL 1

In 42 l Wasser wurden 3,7 kg Natriumhydroxid gelöst.
In der wässrigen Lösung wurden 6,2 kg BPA, 1,45 kg
5 Ethylen-bis(p-hydroxybenzoat) (EBHB) und 8 g Hydrosul-
fit gelöst und die Lösung wurde auf 20°C gehalten.

Zu der erhaltenen Lösung wurden 28 l Methylenchlorid
gegeben und dann wurden unter Rühren 455 g TBP zugege-
10 ben. Anschliessend wurden 3,5 kg Phosgen während eines
Zeitraums von 60 Minuten in die Mischung eingeblasen.

Nach Beendigung des Einblasens wurde die Reaktionsmi-
schung durch kräftiges Rühren emulgiert. Nach dem Emul-
15 gieren wurden 8 g Triethylamin zugegeben und das Rüh-
ren wurde weiter etwa 1 Stunde zur Bewirkung der Poly-
merisation durchgeführt.

Das Polymerisationsgemisch wurde in eine wässrige Pha-
20 se und eine organische Phase getrennt. Die organische
Phase wurde mit Phosphorsäure neutralisiert und wieder-
holt mit Wasser gewaschen bis das Waschwasser neutral
war. 35 l Isopropanol wurden dann zum Ausfällen des
Polymers zugegeben und der Niederschlag wurde durch Fil-
25 trieren gesammelt und getrocknet, wobei man ein weisses
pulveriges Polycarbonatharz erhielt.

Das erhaltene Polycarbonatharz wurde in einem Extruder
mit einem Durchmesser von 40 mm, der mit einer Entlüf-
30 tung ausgerüstet war, bei einer Temperatur zwischen
240 und 260°C unter Erhalt eines Granulats extrudiert.

3523977

- 17 -

Das Granulat wurde auf Viskosität, Fliessfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit untersucht, wobei die Ergebnisse in Tabelle 1 gezeigt werden.

5

BEISPIELE 2 BIS 5

Das in Beispiel 1 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge an BPA von 6,2 kg auf 5,47 kg geändert wurde und die Menge an EBHB von 1,45 kg auf 2,42 kg (Beispiel 2); wobei 1,45 kg EBHG durch 1,58 kg Butylen-bis(p-hydroxybenzoat) (BBHB) ersetzt wurden (Beispiel 3); wobei man die Menge an BPA von 6,2 kg auf 5,47 kg änderte und 1,45 kg EBHB in 1,58 kg BBHB veränderte (Beispiel 4); oder wobei man die Menge an BPA von 6,2 kg auf 6,57 kg veränderte und 1,45 kg EBHBH durch 1,24 kg Octylen-bis(p-hydroxybenzoat) (OBHB) ersetzt wurden (Beispiel 5). Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

BEISPIEL 6

25

In 42 l Wasser wurden 3,7 kg Natriumhydroxid gelöst und in der wässrigen Lösung wurden bei 20°C 4,29 g BPZ, 4,83 kg EBHB und 8 g Hydrosulfit gelöst. Zu der erhaltenen Lösung wurden 28 l Methylenchlorid gegeben und dann wurden unter Rühren 180 g TBP zugegeben. Anschließend wurden 3,5 kg Phosgen während eines Zeitraums von 60 Minuten in die Mischung eingeblasen.

04-03-85

- 18 -

3523977

Nach Beendigung des Einblasens von Phosgen wurde das Reaktionsgemisch durch kräftiges Rühren emulgiert. Nach dem Emulgieren wurden zu dem Reaktionsgemisch 8 g Triethylamin gegeben und dann rührte man etwa 1
5 Stunde, um die Polymerisation zu bewirken.

Das Polymerisationsgemisch wurde in eine wässrige Phase und eine organische Phase aufgetrennt. Die organische Phase wurde mit Phosphorsäure neutralisiert
10 und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Dann wurden zum Ausfällen des Polymers 35 l Isopropanol zugegeben. Der Niederschlag wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man ein weisses pulveriges Polycarbonatharz er-
15 hielt.

Das erhaltene Polycarbonatharz wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 40 mm mit einer Entlüftung bei 240 bis 260°C unter Erhalt eines Granulats extrudiert.
20

Das Granulat wurde auf Viskosität, Fließfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit untersucht und die Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.
25

BEISPIELE 7 UND 8

30 Das in Beispiel 6 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei man jedoch die Menge an BPZ von 4,29 kg auf

- 19 -

3523977

6,86 kg veränderte und EBHB durch 3,7 kg BBHB (Beispiel 7) ersetzte oder wobei man die Menge an BPZ von 4,29 kg auf 6,86 kg veränderte und EBHB durch 2,29 kg HBHB (Beispiel 8) ersetzte. Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

BEISPIEL 9

10

In 42 l Wasser wurden 3,7 kg Natriumhydroxid gelöst und dazu wurden unter Aufrechterhaltung der Lösung bei 20°C 5,6 kg BPS und 8 g Hydroxysulfit gegeben. Zu der erhaltenen Lösung wurden 28 l Methylenchlorid gegeben und dann wurden 180 g TBP unter Rühren zugegeben. Anschliessend wurden 3,5 kg Phosgen während eines Zeitraums von 60 Minuten in die Mischung eingeblasen.

Nach Beendigung des Einblasens von Phosgen wurden 2,9 kg EBHB zugegeben und dann wurde das Reaktionsgemisch kräftig unter Emulgierung gerührt. Nach dem Emulgieren wurden 8 g Triethylamin zugegeben und es wurde während etwa 1 Stunde weitergerührt, um die Polymerisation zu bewirken.

25

Das Polymerisationsgemisch wurde in eine wässrige Phase und eine organische Phase getrennt. Die organische Phase wurde mit Phosphorsäure neutralisiert und dann wiederholt mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral war. Anschliessend wurden 35 l Isopropanol zur Ausfällung des Polymers zugegeben. Der Niederschlag

30

3523977

- 20 -

wurde durch Filtrieren gesammelt und getrocknet, wobei man ein weisses, pulverförmiges Polycarbonatharz erhielt.

- 5 Das erhaltene Polycarbonatharz wurde in einem Extruder mit einem Durchmesser von 40 mm, der mit einer Entlüftung ausgerüstet war, bei 240 bis 260°C unter Erhalt eines Granulats extrudiert.
- 10 Das Granulat wurde auf Viskosität, Fliessfähigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit untersucht. Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

15

BEISPIEL 10

- Das in Beispiel 9 beschriebene Verfahren wurde wiederholt, wobei jedoch die Menge an BPS von 5,6 kg auf
- 20 6,4 kg verändert wurde und man EBHB durch 2,11 kg BBHB ersetzte. Die erzielten Ergebnisse werden in Tabelle 1 gezeigt.

25

30

3523977

- 21 -

TABELLE 1

Beispiel Nr.	zweiwertiges Phenol (I)*	zweiwertiges Art**	Phenol (II) Menge*** (Mol.%)	Viskosität η' ****	Q-Wert***** ($\times 10^{-3}$ cc/sek)	Lösungsmittel- beständigkeit (%)*****
Vergl. Beisp. 1	BPA	----	0	0,48	9,0	10
Beisp. 1	BPA	EBHB	15	0,50	11,2	30
Beisp. 2	BPA	EBHB	25	0,49	12,1	52
Beisp. 3	BPA	BBHB	15	0,487	16,2	46
Beisp. 4	BPA	BBHB	25	0,49	21,5	87
Beisp. 5	BPA	OBHB	10	0,485	18,7	65
Vergl. Beisp. 2	BPZ	----	0	0,485	8,5	15
Beisp. 6	BPZ	EBHB	50	0,487	13,6	82
Beisp. 7	BPZ	BBHB	35	0,495	25,5	91
Beisp. 8	BPZ	BBHB	20	0,492	15,2	84
Vergl. Beisp. 3	BPS	----	0	0,494	8,8	12
Beisp. 9	BPS	EBHB	30	0,498	11,0	59
Beisp. 10	BPS	BBHB	20	0,483	17,6	75

3523977

- 22 -

ANMERKUNGEN

- 5 * BPA : 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan
 BPZ : 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan
 BFS : Bis(4-hydroxyphenyl)sulfon
- 10 ** EBHB: Ethylen-bis(p-hydroxybenzoat)
 BBHB: Butylen-bis(p-hydroxybenzoat)
 OBHB: Octylen-bis(p-hydroxybenzoat)
 HBHB: Hexylen-bis(p-hydroxybenzoat)
- *** $(II)/((I) + (II)) \times 100$ (Mol.%)
- 15 **** Intrinsikviskosität wurde bestimmt in Phenol:
 Tetrachlorethan (1:1) bei 25°C
- 20 ***** Die Schmelzviskosität wurde in einem Fließ-
 tester bestimmt und wird ausgedrückt als die
 Menge des geschmolzenen Harzes, die aus einer
 Düse mit einem Durchmesser von 1 mm und einer
 Länge von 10 mm unter einem Druck von 160 kg/cm²
 bei 280°C ausfließt.
- 25 ***** Der Prozentsatz der Dehnungsretention eines
 Zugfestigkeits-Prüfstückes nach dem Eintauchen
 in Benzin während 30 Tagen bei 23°C.

30 Aus den Ergebnissen der Tabelle 1 geht hervor, dass er-
findungsgemäss hergestellte Copolycarbonatharze eine
erheblich verbesserte Fließfähigkeit bei einer vermin-
derten Schmelzviskosität sowie eine ausgezeichnete

- 23 -

3523977

Lösungsmittelbeständigkeit im Vergleich zu üblichen Polycarbonatharzen aufweisen. Deshalb ermöglicht die vorliegende Erfindung, das nach üblichen Verfahren bisher nur schwierige Verformen von Polycarbonatharzen und ermöglicht die Erniedrigung der Verformungs-
5 temperatur bei einem üblichen Formgebungsverfahren. Dabei wird verhindert, dass die Harze sich während der Formgebung thermisch zersetzen und man kann Präzisionsformkörper herstellen. Weiterhin haben die
10 Formkörper aus den erfindungsgemässen Produkten eine hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit, so dass sie eine breitere Anwendbarkeit dort, wo eine Lösungsmittelbeständigkeit erforderlich ist, finden, z.B. bei
15 Automobilteilen und elektronischen Teilen, wobei man sie zu zahlreichen Formen, z.B. als Filme oder Blattmaterialien, verformen kann.

20

25

30